



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 01 373 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 J 37/18**  
B 01 J 37/14  
// (B01J 23/80,  
101:32)C01B 3/32

⑲ Aktenzeichen: 198 01 373.6  
⑳ Anmeldetag: 16. 1. 98  
㉑ Offenlegungstag: 29. 7. 99

J1040 U.S. PTO  
10/090762  
03/06/02

**DE 198 01 373 A 1**

⑦① Anmelder:  
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

⑦② Erfinder:  
Autenrieth, Rainer, Dipl.-Ing., 89155 Erbach, DE;  
Brauchle, Stefan, Dipl.-Ing., 88400 Biberach, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:  
DD 15 620  
EP 05 33 227 A1  
WO 94 29 021

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Vorbehandlung eines Katalysatormaterials

⑤⑦ Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Vorbehandlung eines Katalysatormaterials für die Katalysierung einer chemischen Reaktion in einem entsprechenden Reaktor, insbesondere eines Reformierungskatalysatormaterials für die Katalysierung einer Methanolreformierungsreaktion zur Wasserstoffgewinnung. Erfindungsgemäß wird das Katalysatormaterial vor dem Einbringen in den Reaktor zuerst in einem Formierungsschritt einem wasserstoffhaltigen Formiergasgemisch und dann in einem Deaktivierungsschritt einem sauerstoffhaltigen Deaktiviergasgemisch ausgesetzt. Verwendung z. B. zur Vorbehandlung eines Reformierungskatalysatormaterials zur Katalysierung einer Wasserdampfreformierungsreaktion von Methanol zur Gewinnung von Wasserstoff in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug.

**DE 198 01 373 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Vorbehandlung eines Katalysatormaterials für die Katalysierung einer chemischen Reaktion in einem entsprechenden Reaktor, beispielsweise eines Reformierungskatalysatormaterials für die Katalysierung einer Methanolreformierungsreaktion zur Wasserstoffgewinnung in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug.

Eine bekannte Tatsache bei den meisten gängigen Reformierungskatalysatormaterialien, speziell bei solchen auf der Basis von Cu und/oder Zn, besteht darin, daß sie sowohl während ihrer anfänglichen Formierung als auch während der ersten Betriebsstunden im anschließenden Reformierungsreaktionsbetrieb eine merkliche Volumen- und Massenabnahme erfahren. Wenn folglich das Katalysatormaterial ohne Vorbehandlung in den Reformierungsreaktor eingebracht und dort formiert, d. h. in seiner katalytischen Wirkung aktiviert wird, um anschließend zur Katalysierung der Reformierungsreaktion zur Verfügung zu stehen, führt die Volumen- und Massenabnahme dazu, daß das Reaktortvolumen vom Katalysatormaterial im Reformierungsreaktionsbetrieb nicht mehr ganz ausgenutzt wird. Es tritt eine entsprechende Abnahme der spezifischen Aktivität des Katalysatormaterials und damit der Leistungsfähigkeit des Reformierungsreaktors auf. Durch diesen Effekt verringert sich die tatsächliche Umsatzleistung des Reaktors gegenüber seiner von der Auslegung her an sich möglichen Umsatzleistung. Eine weitere Schwierigkeit dieses Phänomens ergibt sich speziell bei Reformierungsreaktoren mit Wärmeübertragerstruktur. Bei solchen, z. B. zur Wasserdampfreformierung von Methanol in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen eingesetzten Reaktoren sind von zwei in Wärmeübertragungsverbindung stehenden Reaktionsräumen ein erster Reaktionsraum mit einem Reformierungskatalysatormaterial versehen, während der zweite Reaktionsraum als Heizraum dient, in welchem Wärme z. B. durch einen Verbrennungsprozeß bereitgestellt wird. Wenn nun im ersten Reaktionsraum ein Volumenschwund des Reformierungskatalysatormaterials auftritt, findet insoweit keine endotherme Reformierungsreaktion mehr statt, so daß sich die Wärmeabführung aus dem zweiten Reaktionsraum verringert. Als Folge davon können Überhitzungseffekte auftreten, die zur Beschädigung oder gar zum Ausfall des Reaktors führen können.

In der deutschen Patentanmeldung Nr. 197 25 006.8 wird ein Verfahren zur Behandlung eines zur Katalysierung einer Methanolreformierungsreaktion geeigneten Reformierungskatalysatormaterials beschrieben, bei dem dieses vor dem Einbringen in den Reformierungsreaktor dadurch vorgealtert wird, daß es in einer Methanol-Wasser-Atmosphäre bei Temperaturen zwischen etwa 240°C und etwa 350°C und einer Belastung zwischen etwa 0,5 m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/h und etwa 50 m<sup>3</sup>M<sub>2</sub>/h pro Liter Katalysatormaterial behandelt wird.

In der deutschen Patentanmeldung Nr. 197 25 009.2 ist ein Verfahren zur Vorbehandlung eines Reformierungskatalysatormaterials für die Katalysierung einer Methanolreformierungsreaktion beschrieben, bei dem dieses vor dem Einbringen in den Reformierungsreaktor dadurch vorgealtert wird, daß es in trockener Atmosphäre ausgeheizt wird. Wenn das Katalysatormaterial in unreduzierter Form vorliegt, kann das Ausheizen z. B. an Luft erfolgen. Wenn es hingegen durch vorheriges Anwenden einer Reduktionsreaktion in reduzierter Form vorliegt, erfolgt das Ausheizen in inerter Atmosphäre, z. B. einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre. Das Ausheizen erfolgt typischerweise über mehrere Stunden hinweg bei Temperaturen in der Größenordnung von 300°C und mehr.

Bei einem in der Offenlegungsschrift JP 63-310703 (A) offenbarten Methanolreformierungsreaktor sind Maßnahmen getroffen, um trotz des anfänglichen Volumen- und Massenschwunds einer eingebrachten Katalysatorschüttung eine dichte Packung der Schüttung aufrechtzuerhalten. Dazu wird das Katalysatormaterial nach Einbringen in den Reformierungsreaktor und vor Beginn des Reformierungsreaktionsbetriebs einer notwendigen Reduktionsreaktion unterzogen, die zur Volumenabnahme des Katalysatormaterials führt. Eine druckfederbelastete, bewegliche Deckplatte hält das Katalysatormaterial als dichtgepackte Schüttung zusammengeedrückt.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens zur Vorbehandlung eines Katalysatormaterials derart zugrunde, daß durch Verwendung des so vorgehandelten Katalysatormaterials in einem entsprechenden Reaktor auch in den ersten Betriebsstunden des Reaktionsbetriebs keine merkliche Abnahme der Reaktorsatzleistung auftritt und im Fall des oben genannten Reaktors mit Wärmeübertragerstruktur schädliche Überhitzungseffekte vermieden werden.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Bei diesem Verfahren wird das Katalysatormaterial vor dem Einbringen in den Reaktor dadurch vorbehandelt, daß es zuerst in einem Formierungsschritt einem wasserstoffhaltigen Formiergas und dann in einem anschließenden Deaktivierungsschritt einem sauerstoffhaltigen Deaktivierungsgas ausgesetzt wird. Durch dieses Verfahren tritt der allergrößte Teil eines eventuellen Volumen- und/oder Massenschwunds des Katalysatormaterials bereits in der Vorbehandlungsphase auf. Das so vorbehandelte Katalysatormaterial zeigt dann nach Einbringen in den Reaktor auch schon in den ersten Betriebsstunden des Reaktorbetriebs keine merkliche Volumen- und Massenabnahme mehr. Der Reaktionsraum des Reaktors bleibt somit über die gesamte Reaktorbetriebsdauer hinweg weitestgehend vollständig ausgenutzt, so daß der Reaktor keine signifikante Abnahme in seiner Leistungsfähigkeit zeigt. Ein Auffüllen von Katalysatormaterial während des Reaktorbetriebs ist daher meist nicht notwendig. Da der Reaktionsraum des Reaktors vollständig vom Katalysatormaterial ausgenutzt bleibt, besteht bei einem Reaktor mit Wärmeübertragerstruktur keine Gefahr einer Überhitzung des Heizbereichs aufgrund reduzierten Wärmebedarfs einer endothermen Reaktion. Da das erfindungsgemäß vorbehandelte Katalysatormaterial im anschließenden Reaktorbetrieb keine merkliche Volumenschrumpfung mehr zeigt, besteht zudem in dem Fall, daß das Katalysatormaterial als Katalysatorschicht in den Reaktor eingebracht wird, keine Gefahr, daß diese Katalysatorschicht aufgrund von Schrumpfungerscheinungen abplatzt.

Bei einem nach Anspruch 2 weitergebildeten Verfahren wird im Formierungsschritt ein Inertgas/Wasserstoff-Gemisch mit einem Wasserstoffanteil von höchstens etwa 10% als Formiergas verwendet.

Bei einem nach Anspruch 3 weitergebildeten Verfahren wird im Deaktivierungsschritt ein Inertgas/Sauerstoff-Gemisch mit einem Sauerstoffanteil von höchstens etwa 10% als Deaktivierungsgas verwendet.

Bezüglich der Prozeßtemperaturen zeigt sich, daß beispielsweise eine Temperatur zwischen etwa 100°C und etwa 500°C für den Formierungsschritt, wie im Anspruch 4 angegeben, und für den Deaktivierungsschritt eine Temperatur zwischen etwa 0°C und etwa 500°C, wie im Anspruch 5 angegeben, günstig ist.

Bei einem nach Anspruch 6 weitergebildeten Verfahren wird das Katalysatormaterial zwecks Vorbehandlung mehrmals dem Zyklus von Formierungsschritt und anschließendem

dem Deaktivierungsschritt unterworfen.

Als eine beispielhafte Ausführungsform der Erfindung sei stellvertretend für zahlreiche weitere mögliche Realisierungen der Erfindung ein herkömmliches  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatormaterial zur Katalysierung einer Methanolreformierung betrachtet, bei dem das  $\text{Cu/ZnO}$ -Material den katalytisch aktiven Bestandteil bildet. Ein solches Material ist z. B. zur Wasserdampfreformierung von Methanol geeignet, wie sie in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen eingesetzt wird, um den für die Brennstoffzellen benötigten Wasserstoff aus flüssig mitgeführtem Methanol zu gewinnen. Das Katalysatormaterial wird meist in Form von Pellets bereitgestellt und als Schüttung in den Reformierungsreaktionsraum des Reaktors eingebracht. Um zu verhindern, daß die Leistungsfähigkeit des Reaktors, d. h. dessen Reformierungsreaktionsumsatz, in den ersten Stunden des Reformierungsreaktionsbetriebs merklich abnimmt, wird das Katalysatormaterial vor dem Einbringen in den Reaktionsraum des Reaktors der folgenden Vorbehandlung unterzogen.

Die Vorbehandlung besteht aus zwei Schritten, nämlich einem Formierungsschritt und einem anschließenden Deaktivierungsschritt. Im Formierungsschritt wird das Katalysatormaterial einem Inertgas/Wasserstoff-Gemisch bei einer Temperatur zwischen etwa  $100^\circ\text{C}$  und etwa  $500^\circ\text{C}$  ausgesetzt, wobei der als das Formiergas wirkende Wasserstoff im Gasgemisch mit einem Anteil von bis zu etwa 10% enthalten ist. Nach der so erfolgten Formierung wird das Katalysatormaterial im Deaktivierungsschritt einem Inertgas/Sauerstoff-Gemisch bei einer Temperatur zwischen etwa  $0^\circ\text{C}$  und etwa  $500^\circ\text{C}$  ausgesetzt, wobei der als Deaktiviergas fungierende Sauerstoff in einem Anteil von bis zu etwa 10% im Gasgemisch enthalten ist. Es zeigt sich, daß durch diese Vorbehandlung der Volumen- und Massenschwund des Katalysatormaterials vor Einbringen desselben in den Reformierungsreaktor zum allergrößten Teil vorweggenommen werden kann. Bei Bedarf wird der vorstehend beschriebene Vorbehandlungszyklus aus Formierungsschritt und anschließendem Deaktivierungsschritt einmal oder mehrmals wiederholt, bis keine nennenswerten Volumen- und Massenreduktion des Katalysatormaterials mehr auftritt.

Nach Einbringen des auf diese Weise vorbehandelten bzw. vorgealterten Katalysatormaterials in einen entsprechenden Methanolreformierungsreaktor zeigt dieses somit im anschließenden Reformierungsreaktionsbetrieb keinen nennenswerten Volumen- und Massenschwund mehr. Der Reaktionsraum des Reaktors wird dadurch über eine lange Reaktorbetriebsdauer hinweg vollständig vom Katalysatormaterial ausgenutzt, ohne daß Katalysatormaterial nachgefüllt werden muß. Außerdem eignet sich das dergestalt vorbehandelte Katalysatormaterial auch gut zum Aufbringen als Schicht, beispielsweise an einer Reaktionsraumwandung des Reaktors. Denn durch die Vorbehandlung des Katalysatormaterials zeigt die aufgebrachte Katalysatorschicht im anschließenden Reformierungsreaktionsbetrieb keine nennenswerte Volumenschumpfung mehr und neigt daher nicht zum Abplatzen, wie dies bei nicht so vorbehandeltem Katalysatormaterial auftreten kann.

Vorteilhaft ist die Verwendung des erfindungsgemäß vorbehandelten Katalysatormaterials besonders auch in Reformierungsreaktoren, in denen eine endotherme Reformierungsreaktion abläuft und die einen Wärmeübertrageraufbau besitzen, bei dem der Reformierungsreaktionsraum mit einem Heizraum in Wärmekontakt steht, der Wärme beispielsweise mittels eines Verbrennungsprozesses bereitstellt und dazu geeignet ausgelegt ist, indem er z. B. eine entsprechende katalytische Schicht oder Schüttung und/oder Struktur aufweist. Denn dadurch, daß das vorgealterte Reformierungskatalysatormaterial bei beginnendem Reformierungs-

reaktionsbetrieb keinen merklichen Volumenschwund mehr zeigt, entsteht im Reaktionsraum auch kein Bereich, in dem keine endotherme katalytische Reformierungsreaktion mehr stattfinden kann. Die im Heizraum bereitgestellte Wärme wird somit über eine lange Reaktorbetriebsdauer hinweg im ganzen Reformierungsreaktionsraum für die endotherme Reformierungsreaktion genutzt, ohne daß Bereiche entstehen, in denen die vom Heizraum bereitgestellte Wärme nicht mehr abgeführt würde und zu Erhitzungserscheinungen führen könnte. Beschädigungen oder gar ein Ausfall des Reaktors aufgrund einer solchen Überhitzung sind folglich bei Verwendung des erfindungsgemäß vorbehandelten Katalysatormaterials nicht zu befürchten.

Die Erfindung ist nicht nur für das beschriebene Methanolreformierungskatalysatormaterial, sondern für alle Arten von Katalysatormaterialien nutzbringend einsetzbar, welche zu Beginn des Reaktionsbetriebs einen Volumen- oder Massenschwund zeigen, der durch einen oder mehrere Vorbehandlungszyklen, bestehend aus Formierungsschritt und anschließendem Deaktivierungsschritt, weitestgehend vorweggenommen werden kann, bevor das Katalysatormaterial in den entsprechenden Reaktor eingebracht wird. Insbesondere ist die Erfindung für verschiedene Reformierungskatalysatormaterialien in der chemischen Industrie verwendbar.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung eines Katalysatormaterials für die Katalysierung einer chemischen Reaktion, insbesondere einer Methanolreformierungsreaktion, in einem entsprechenden Reaktor, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Katalysatormaterial vor dem Einbringen in den Reaktor zuerst in einem Formierungsschritt einem wasserstoffhaltigen Formiergasgemisch und anschließend in einem Deaktivierungsschritt einem sauerstoffhaltigen Deaktiviergasgemisch ausgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als Formiergasgemisch ein Inertgas/Wasserstoff-Gemisch mit einem Wasserstoffanteil von höchstens etwa 10% verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, weiter dadurch gekennzeichnet, daß als Deaktiviergasgemisch ein Inertgas/Sauerstoff-Gemisch mit einem Sauerstoffanteil von höchstens etwa 10% verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Formierungsschritt bei einer Temperatur zwischen etwa  $100^\circ\text{C}$  und etwa  $500^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter dadurch gekennzeichnet, daß der Deaktivierungsschritt bei einer Temperatur zwischen etwa  $0^\circ\text{C}$  und etwa  $500^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, weiter dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatormaterial vor dem Einbringen in den Reaktor mehrmals dem Zyklus von Formierungsschritt und nachfolgendem Deaktivierungsschritt unterworfen wird.